

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—71322

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 299/06  
C 08 G 18/67  
C 08 K 3/04

識別記号  
CAH

庁内整理番号  
8118—4J  
7019—4J  
7342—4J

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月23日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑭ 導電性樹脂組成物

① 特 願 昭57—180001

② 出 願 昭57(1982)10月15日

⑦ 発 明 者 飯森博  
横浜市戸塚区中野町1071—2

⑧ 発 明 者 名郷卓  
鎌倉市長谷4—1—28

⑦ 発 明 者 近藤弘

横浜市戸塚区下倉田町526

⑧ 発 明 者 吉川正一

横浜市戸塚区小菅ヶ谷町1612

⑨ 出 願 人 三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2  
番5号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

導電性樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) 硬化性ビニルエステル変性ウレタン樹脂組成物  
100重量部に対して導電性カーボンブラック0.5  
～10重量部を含有してなることを特徴とする導  
電性樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、硬化性ビニルエステル変性ウレタン  
樹脂組成物に導電性カーボンブラックを添加して  
なる塗布型電導床用導電性樹脂組成物に関するも  
のである。

従来の導電性床には、導電性カーボンブラックを  
軟質塩ビまたはゴム中に練り込みタイル状に加工  
したもの、導電性カーボンブラックをセメントに  
練り込み床面仕上げしたもの、床面に金属目地棒  
を露出させ、その金属棒の間隙をセメントなどの  
自硬性物質を塗り込んだもの等がある。また塗布

型電導床の樹脂組成物として、不飽和ポリエステル  
樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等と導電性  
カーボンブラックとの組合せが考えられる。しか  
し前記タイル状導電床は継目には電導性の目地を  
埋め込む必要があり、セメントに導電性カーボン  
ブラックを混合したものは床の色が黒色に限定さ  
れ且つ水洗によってカーボンブラックが徐々に流  
出して経時的に電導性が低下する。また床表面に  
金属棒を格子状又は点状に配置し、その間隙をセ  
メントや磁製タイル等の絶縁物を入れた床は、金  
属棒のみ電導性を有し、他の部分は全く電導性が  
なく接触確率が小さくなり、静電気の放散が悪い。  
塗布型電導床の不飽和ポリエステル樹脂組成物は、  
導電性カーボンブラックの量が比較的少量でも導  
電性効果が得られるが、樹脂の収縮率が大きいた  
め床表面に収縮クラックを発生し、シームレス塗  
床材としては不適である。またエポキシ樹脂組成  
物、ウレタン樹脂組成物はいずれも導電性カーボ  
ンブラックの量を増加させないと、所定の導電効  
果は得られないため、塗布材として自己流動性が

なくなり、且つ床としての装飾性も減少する等、いずれも塗布材として根本的欠陥を有していた。

本発明の目的は、低収縮性、高導電効果、色彩性、自己流動性、下地接着性、硬度の調整が容易な塗布型電導床用樹脂組成物を提供することにある、従来の前記導電性床の問題点を全て解決したものである。

本発明の塗布型電導床用樹脂組成物（以下樹脂組成物と略記）に用いる硬化性ビニルエステル変性ウレタン樹脂組成物とは、分子中にエポキシ基を1個以上を含むエポキシ化合物を不飽和一塩基酸あるいは必要に応じて不飽和一塩基酸の一部分あるいは大部分を飽和一塩基酸、飽和多塩基酸、無水飽和多塩基酸、不飽和多塩基酸、無水不飽和多塩基酸の中から選ばれた1種又はそれ以上で置換したものとを反応して得られる分子中に遊離のヒドロキシ基を1個以上を含む公知のビニルエステル化合物と、ビニルモノマー、たとえばステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、P-クロルスチレン、酢酸ビニル、ビスアリルカーボネート、ジアリル

エーテル、P-イソブチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、4-ビニルシクロヘキサノン、アクリル酸メチル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、エチレングリコールメタアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリンモノアクリレートモノメタクリレート、イソシアヌール酸のモノヒドロキシアクリレートなどの各種ビニルモノマーの少くとも1種と、ジイソシアネートまたはポリイソシアネートとポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールとを通常の製造方法たとえば30～100℃の如き温度で反応せしめることにより得られるウレタンポリマー、および硬化触媒、たとえばベンゾイルパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド、メチルエチルクトンパーオキサイド、インブチルクトンパーオキサイド、シクロヘキサノイ

ルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、1-ブチルパーオキサイド等の如き過酸化物並にナフテン酸またはオクテン酸金属塩、たとえばコバルト、マンガン、鉄、鉛の塩など、ジメチルアニリンなどの第3級アミン、ナトリウムメチラートなどのアルコラートラウリルメルカプタン、N-エチルメタトリイジンなどの硬化促進剤よりなる組成物を称する。

本発明の樹脂組成分に用いる硬化性ビニルエステル変性ウレタン樹脂組成物中のビニルエステル化合物に記載したエポキシ化合物としては、ジグリシジルエーテル更にはノボラック型エポキシ樹脂の如きポリグリシジルエーテルなどがあり、勿論分子内二重結合を過酢酸でエポキシ化して得られるエポキシ化合物も用いることができる。

また本発明における上記不飽和一塩基酸としては、たとえばアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、メチルマレート、プロピルマレート、2-エチルヘキシルマレート、メチルフマレート、プロピルマレート、ブチルフマレート、2-エチルヘ

キシルマレートなどがある。

本発明において用いるビニルエステル化合物を得るには、用いるエポキシ化合物のエポキシ基1モルに対する不飽和一塩基酸のモル比は通常0.1～1.9モルを使用するが、特に0.3～1.2モルの使用が好ましい。

なお本発明においては、上記不飽和一塩基酸とともにこの酸の一部をたとえば酢酸、プロピオン酸、イソフタル酸、ヘット酸の如き飽和多塩基酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸の如き不飽和多塩基酸等の少なくとも1種で置換え、使用することは差支えない。

本発明の特徴を失わない程度で他の不飽和ポリエステル、たとえばオルソ系、イソ系またはビスフェノール系不飽和ポリエステルを併用しても差支えない。

硬化性ビニルエステル変性ウレタン樹脂組成物に用いるビニルモノマーは、ビニルエステル化合物100重量部に対して20～150重量部を、好ましくは30～120重量部を用いる。

硬化性ビニルエステル変性ウレタン樹脂組成物に用いるウレタンブレポリマー中のジイソシアネートは、たとえばテトラメチレンジイソシアネート、テトラエチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ジブロビルエーテル-3、3'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4、4'-ジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、~~キ~~シリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート等が代表的である。

またポリイソシアネートは、たとえば1-メチルベンゾイル2,4,6-トリイソシアネート、ナフタリン-1,3,7-トリイソシアネート、ビフェニル2,4,4'-トリイソシアネート、トルエン-2,4,6-トリイソシアネート等が代表的である。

ポリエステルポリオールは、ジカルボン酸とポリ

オールとの組合せによって通常の方法により得られる。またポリエーテルポリオールとしては、通常の方法、すなわちエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、トリメチレンオキサイド、ブチレンオキサイド、 $\alpha$ -メチルトリメチレンオキサイド、3,3-ジメチルトリメチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキサミンなどの如き環状エーテルの開環重合または共重合によって製造されたものを通常用いる。

本発明に使用されるウレタンブレポリマー中のイソシアネート基とポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオール中のヒドロキシル基の当量比(NCO/OH)は通常15~20でウレタンブレポリマー中に含まれる遊離イソシアネート基は2~15%程度が好ましい。

またポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールの平均分子量は通常300~10,000特に1,000~7,000が好ましい。

なお本発明に用いるウレタンブレポリマーは、本発明において用いるビニルエステル化合物100重

BEST AVAILABLE COPY

量部に対して3.5~100重量部を、好ましくは10~90重量部を用いる。

本発明の樹脂組成物に用いる導電性カーボンブラックとしては、従来公知のものが使用でき、たとえばコンダクティブファーネスブラック(CF)、スーパーコンダクティブファーネスブラック(SCF)、エクストラコンダクティブファーネスブラック(XCF)、コンダクティブチャンネルブラック(CC)、アセチレンブラックあるいは150℃程度の高温で熱処理されたファーネスブラックやチャンネルブラック等が例示される。上記したコンダクティブファーネスブラックとしては、コンチネックスCF(コンチネンタルカーボン社製)、バルカンC(キャボット社製)等が、スーパーコンダクティブファーネスブラックとしてはコンチネックスSCF(コンチネンタルカーボン社製)、バルカンSC(キャボット社製)等が、エクストラコンダクティブファーネスブラックとしては、旭HS-500(旭カーボン社製)、バルカンXC-72(キャボット社製)等が、コンダクティブチャンネルブラックとしては、コウラックスL(デグッサ社製)

等が、アセチレンブラックとしては電化アセチレンブラック(電気化学社製)等がある。また、コンダクティブファーネスブラックの一種であるケッチェンブラックEC(アクゾ社製)も例示される。

本発明に用いる導電性カーボンブラックは、硬化性ビニルエステル変性ウレタン樹脂組成物100重量部に対して0.5~10重量部を、好ましくは0.7~8重量部を用いる。

電導床は静電気の発生及び蓄積に厳しい手術室、工場、倉庫等の床材として用いられ、人が移動したり器物を動かしたり衣類を脱いだりする際、その摩擦により静電気が発生蓄積され、静電気の放電によりスパークを生じる。たとえば手術室の如く爆発可燃性の麻酔ガスを使用するような部屋の場合、静電気の放電スパークにより爆発を誘発する危険がある。

この様な危険を防除するには器物、人体、衣類等に生じた静電気を直ちに放散させる必要があり、電導床はこの目的により用いられている。

電導床は静電気を逃がすに十分であり、しかも人体がショックを受ける程度の電流を通さないものでなければならない。すなわちアメリカのNFPA (National Fire Protection Association) によると90cmの箆極間隔における床面抵抗が0.025メガオームと1.0メガオームの範囲内と規定されている。しかるに導電性カーボンブラックの添加量が0.5重量部以下では上記下限抵抗値を得ることは困難であり、また10重量部以上では色彩性(装飾性)が低下し、自己流動性がなくなるため塗布型床として不適である。

本発明の樹脂組成物中の硬化性ビニルエステル変性ウレタン樹脂組成物に用いるウレタンブレポリマーは、樹脂組成物の硬化過程で、ウレタンブレポリマーの遊離イソシアネート基がビニルエステル化合物中の遊離ヒドロキシル基とウレタン結合による分子間架橋により、じん性並に衝撃性の高い弾性体三次元構造を形成する。樹脂組成物の硬化物の硬度の調整は、ビニルエステル化合物に対してウレタンブレポリマーの添加量の増減により可

能であり、ウレタンブレポリマーの添加量が増加すると硬度は低下し、減少すると硬度は上昇する。またウレタンブレポリマーの添加は樹脂組成物の硬化物の収縮低減に効果的である。

なお本発明の樹脂組成物中の硬化性ビニルエステル変性ウレタン樹脂組成物に用いるビニルモノマーは、ビニルエステル化合物の末端ビニル基との重合により剛性の高い構造を形成するため、ビニルエステル化合物及びビニルモノマーと導電性カーボンブラックにより硬化物またはウレタン樹脂と導電性カーボンブラックの硬化物では得られない優れた塗布型電導床としての特徴を発揮する。本発明の樹脂組成物には、他に粘度の調整、硬化物の物性の改質等を目的として必要に応じ種々の化合物を添加することができる。これらの添加物としては、ジアミンおよび/又はポリオールがある。ジアミンは2個のアミノ基に結合する2〜20個の炭素原子の有機中心基を含むものである。たとえばエチレンジアミン、テトラエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、P-フェニレンジ

アミン、4, 4'-メチレンビス(クロロアニリン)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロベンジジン等がある。またポリオールとしては公知のポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオール等を通常用いる。またチタンホワイト、ベンガラ等の顔料、ベンゼン、トルエン、メチルエチルケトン、ミネラルスピリット等の溶剤、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリステレン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アルミナ、クレー、カオリン、タルク、けいそう土、シリカゲル、マイカ粉末、ガラス繊維粉末、アスベスト粉末、けい石粉等の充填剤、ベントナイト、コロイド性けい酸、ヒマシ油誘導体等の揺動剤、銅粉末、銀粉末、ニッケル粉末、ニッケルフレーク、導電性酸化亜鉛粉末、アルミフイルフレーク等の導電性金属等を添加することができる。

本発明の塗布型電導床用樹脂組成物は、病院の手術室、医業、医療工業、精密工業、電子工業、食

品、化粧品工業、研究所、工場、倉庫、電算室等の床に用いることができる。

以下に比較例をまじえて実施例を示し、本発明をより詳細に説明する。

なお本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例

ビスフェノール系ビニルエステル樹脂(三井東亜化学製、商品名エスターH6500、スチレンモノマー40重量%含有)またはノボラック系ビニルエステル樹脂(三井東亜化学製、商品名エスターH8000、スチレンモノマー40重量%含有)の夫々100重量部にナフテン酸コバルト(6%コバルト含有)を0.5重量部を添加し、次いで下表配合のウレタンブレポリマー(三井日油ウレタン製、商品名ハイブレンP-760、遊離イソシアネート基含有率7.5%)並に硬化触媒メチルエチルケトンパーオキサイド(日本油脂製55%濃度、商品名パーメックN)を上記ビニルエステル樹脂100重量部に1重量部を添加し均一混合し、硬化性ビニ

ルエステル変性ウレタン樹脂組成物を調整した。上記配合の樹脂組成物に下表配合の導電性カーボンブラックを添加し均一に混合後、該混合物を幅500mm、長さ2000mm、深さ2mmのアクリル製の型枠に流し込み硬化させた。試験項目として該混合物流し込み中の自己流動性、硬化物の極間抵抗値、収縮率、硬度並に該混合物を塗厚2mmでモルタル面に流し込み、硬化後20℃の温度で72時間養生し、モルタルと硬化物との接着性等を測定し、表-1の結果を得た。

色彩は一般に手術室の床は明度6.5~7.5、彩度2.5以上、色相は2.5~5YR、Nであることが好ましいとされているが、上記配合比の混合物に赤色顔料4重量部、黄色顔料1重量部、酸化チタン6重量部を添加し硬化させた後明度、彩度、色相を測定した。

比較例4は不飽和ポリエステル樹脂(三井東圧化学製、商品名エスターR235B-1)100重量部にナフテン酸コバルト(6%コバルト含有)0.5重量部並に硬化触媒メチルエチルケトンパーオキサ

イド(日本油脂製、55%濃度、商品名、パーメックN)1重量部を添加した樹脂組成物にデンカアセチレンブラックを3重量部を添加、均一混合後、実施例と同様の方法で型枠に流し込み、同一試験項目について測定し、表-1の結果を得た。

色彩は、上記配合比の混合物に実施例と同じ顔料及び添加量を添加し硬化させた後測定した。

比較例5はエポキシ樹脂(東都化成製、商品名、YD-115)100重量部に硬化剤(三井東圧化学製、商品名、エポコートQH硬化剤)3.5重量部並にデンカアセチレンブラックを3重量部を添加均一混合後実施例と同様の方法で型枠に流し込み同一試験項目について測定し表-1の結果を得た。色彩は上記配合比の混合物に実施例と同じ顔料及び添加量を添加し、硬化させた後測定した。

実施例又は比較例番号	樹脂組成物				導電性カーボンブラックの種類	測定結果						備考
	ビニルエステル化合物 (重量部)	ステレンモノ (重量部)	ウレタンア (重量部)	導電性カー (重量部)		(注1) 極間抵抗値 (MΩ)	(注2) 収縮率 (%)	(注3) 下地接着性 (Kg/cm)	硬 度 (パーコール 934-1)	自己流動 性の有無	(注4) 色 彩	
比較例1	60	-	40	15	0	-	2000以上	2.0	4.1	3.5	有	-
比較例2	60	-	40	15	0.2	4	2.0	4.2	3.5	有	5YR7/5.5	
実施例1	60	-	40	15	0.7	0.9	2.0	4.4	3.5	有	5YR7/5.5	
実施例2	60	-	40	15	7	0.2	2.0	4.4	3.5	有	5YR7/4.5	
実施例3	60	-	40	15	5	0.05	1.8	4.4	3.5	有	5YR7/4.5	
実施例4	60	-	40	15	8	0.03	1.6	4.4	3.5	有	5YR7/4.5	
比較例3	60	-	40	15	15	0.001	1.6	4.2	3.5	無	N-6.5(無色)	
実施例5	-	60	40	20	2	0.5	2.0	4.4	3.8	有	5YR7/4.5	
実施例6	-	60	40	40	2	0.6	1.6	4.1	2.7	有	5YR7/4.5	
実施例7	-	60	40	80	2	0.7	1.3	3.9	1.5	有	5YR7/4.5	
比較例4	(不飽和ポリエステル樹脂+導電性カーボンブラック)					0.1	3(養生)	3.5	3.5	有	5YR7/4.5	
比較例5	(エポキシ樹脂+導電性カーボンブラック)					5	2.0	4.0	3.0	有	5YR7/4.5	

(注1) 測定器：絶縁抵抗計

定格電圧 500V

絶縁電流 25~100ミリアンペア

試験方法：NFPA試験法に準拠

電極間距離 90cm

使用金属箔 アルミニウム

電極重量 51b, 2 1/2 インチ径

(注2) 試験方法：JISK6911に準拠

測定値は収縮率

(注3) 試験方法：縮研式引張試験法

(注4) マンセル値：5YR 7/5.5

色相 明度 彩度